

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9607

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.CI.<sup>5</sup>  
C07D311/62

識別記号 庁内整理番号  
7252-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数15 (全16頁)

(21)出願番号 特願平5-96518  
(22)出願日 平成5年(1993)4月1日  
(31)優先権主張番号 特願平4-113161  
(32)優先日 平4(1992)4月7日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 390025173  
食品産業ハイセバレーション・システム技術研究組合  
東京都中央区日本橋小伝馬町17-17  
峰澤金物ビル4階  
(72)発明者 末広文一  
神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会社平塚研究所内  
(72)発明者 柴田憲司  
神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会社平塚研究所内  
(74)代理人 弁理士 池澤寛

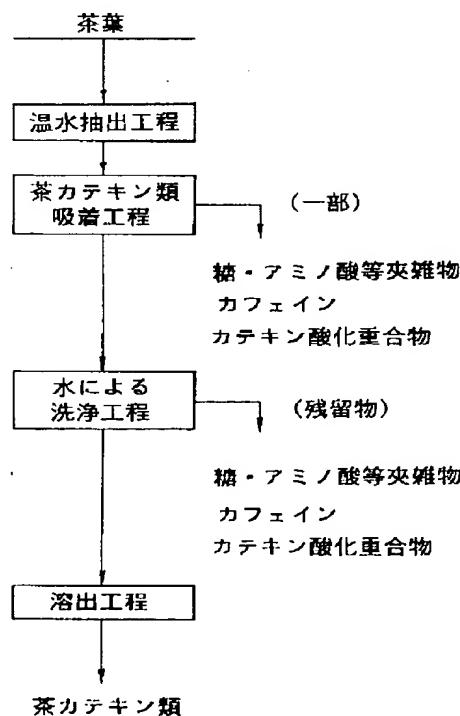
最終頁に続く

(54)【発明の名称】茶カテキン類の製造方法

(57)【要約】

【目的】 茶カテキン類を食品衛生上安全に工業規模で製造することを目的とし、茶中に含まれる糖類、アミノ酸などの夾雑物、カフェイン、カテキン酸化重合物を液液抽出工程を用いることなく除去し、低コストで高純度の茶カテキン類を製造する方法を提供すること。

【構成】 茶葉から茶抽出液を得る抽出工程と、ゲル型合成吸着剤を充填したクロマトカラムに茶カテキン類成分を吸着させる吸着工程と、水を用いてクロマトカラムを洗浄することにより、少なくともカフェインを含む茶カテキン類以外の水溶性夾雑物を除く洗浄工程と、このクロマトカラムに残留した成分を、メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一種、あるいはこれらの混合物からなる50~100vol%水溶液を溶離液として溶出する溶出工程と、を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 茶葉から水溶性成分を抽出することにより茶抽出液を得る抽出工程と、  
ゲル型合成吸着剤を充填したクロマトカラムに前記茶抽出液を注入することにより、このクロマトカラムに茶カテキン類成分を吸着させる吸着工程と、  
水を用いてクロマトカラムを洗浄することにより、少なくともカフェインを含む茶カテキン類以外の水溶性夾雑物を除く洗浄工程と、  
このクロマトカラムに残留した成分を、メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一種、あるいはこれらの混合物からなる 50 ~ 100 v o l % 水溶液を溶離液として溶出する溶出工程と、  
を有する茶カテキン類の製造方法。

【請求項 2】 前記洗浄工程において、少なくともカテキン酸化重合物を除去することを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 3】 前記ゲル型吸着剤は、これをビニルポリマーを母体とすることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 4】 前記溶出工程における前記クロマトカラムからの回収液中の固体分重量の 80 w t % 以上の茶カテキン類を得ることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 5】 前記溶出工程における前記クロマトカラムからの回収液中の固体分重量の 90 w t % 以上の茶カテキン類を得ることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 6】 前記洗浄工程の水洗い操作により、カフェイン 80 %、およびカテキン酸化重合物 80 % 以上を除去することを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 7】 前記茶抽出液の負荷量は、これを茶抽出液濃度 15 B r i x % に換算して前記吸着剤との容積比 0.5 ~ 6 とすることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 8】 前記洗浄工程の前記水は、これを前記吸着剤との容積比 2 ~ 6 とすることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 9】 前記溶離液は、これを前記吸着剤との容積比 2 ~ 6 とすることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 10】 前記吸着剤として親水性ビニルポリマーを使用し、前記茶抽出液の負荷量を 15 B r i x % 換算で前記吸着剤との容積比 1 とし、前記吸着剤との容積比 4 の水を用いて洗浄し、前記吸着剤との容積比 3 の 55 v o l % エタノール水溶液により通液処理することを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 11】 前記茶カテキン類は、(-) エピカテキン、(-) エピガロカテキン、(-) エピカテキン

ガレート、(-) エピガロカテキンガレート、(+) カテキン、(+) ガロカテキン、および (+) ガロカテキンガレートであることを特徴とする請求項 1 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 12】 茶葉から水溶性成分を抽出することにより茶抽出液を得る抽出工程と、  
合成吸着剤を充填したクロマトカラムに前記茶抽出液を注入することにより、このクロマトカラムに茶カテキン類成分を吸着させる吸着工程と、

水および温水を順次用いてクロマトカラムを洗浄することにより、少なくともカフェインを含む茶カテキン類以外の水溶性夾雑物を除く洗浄工程と、

このクロマトカラムに残留した成分を、メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一種、あるいはこれらの混合物からなる 50 ~ 100 v o l % 水溶液を溶離液として溶出する溶出工程と、  
を有する茶カテキン類の製造方法。

【請求項 13】 前記合成吸着剤は、これをスチレン・ジビニルベンゼンあるいはメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤とすることを特徴とする請求項 12 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 14】 前記温水の温度範囲は、これを 60 ~ 90 °C とすることを特徴とする請求項 12 記載の茶カテキン類の製造方法。

【請求項 15】 前記メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一種、あるいはこれらの混合物からなる水溶液の濃度は、これを 50 ~ 100 % とすることを特徴とする請求項 12 記載の茶カテキン類の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 30 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は茶カテキン類の製造方法にかかるもので、とくに茶葉を原料とし、カフェインなどを除去して、高純度のカテキン類を低成本で製造する茶カテキン類の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 茶は、世界中で広く飲まれている嗜好飲料のひとつであって、植物学的にはツバキ科ツバキ属の木本性常緑樹であり、飲料用の茶製造法により、緑茶（不発酵茶）、ウーロン茶（半発酵茶）、紅茶（発酵茶）などに大別されるが、基本的には同一の茶樹からこれらの製品を得ることができる。

【0003】 茶葉中に含まれる茶カテキン類は、ポリフェノール化合物であって、(-) エピカテキン、(-) エピガロカテキン、(-) エピカテキンガレート、(-) エピガロカテキンガレート、(+) カテキン、(+) ガロカテキン、(+) ガロカテキンガレートであり、広義にはこれらカテキンを構成成分として縮合したテアフラビン類などのオリゴマーなど（以下、「カテキン酸化重合物」と呼ぶ）を含むことができ、茶葉には 9 ~ 30 w t % が含有されている。

【0004】これらのカテキン類のうち、茶葉中の主なカテキンは、（-）エピカテキン、（-）エピガロカテキン、（-）エピカテキンガレート、（-）エピガロカテキンガレートの4種（以下、「茶カテキン類」と呼ぶ）であるが、近年これらカテキン類に関する研究から、抗酸化、抗菌、消臭、血中コレステロール抑制、血圧降下、抗腫瘍などの化学的および薬理的作用が確認され、食品素材や、機能性食品などをはじめとして、その用途開発が期待されている。

【0005】なお、本発明の目的物である上記茶カテキン類には、茶葉中の主なカテキンである（-）エピカテキン、（-）エピガロカテキン、（-）エピカテキンガレートおよび（-）エピガロカテキンガレートの4種に加えて、（+）カテキン、（+）ガロカテキンおよび（+）ガロカテキンガレートを含めてもよい。

【0006】また、カテキン酸化重合物としては、プロアントシアニジン類、アッサミカイン類、ウーロンホモピスフラバン類、加水分解型タンニン、テアフラビン類、テアフラガリン類、およびテアシネンシン類などがある。

【0007】こうした茶カテキン類を純度よく製造するには、茶葉中に上記茶カテキン類と共に存在する夾雜物の分離が不可欠である。この夾雜物としては、カフェイン、糖類、アミノ酸、タンパク質、有機酸、脂質、色素、およびカテキン酸化重合物などがある。

【0008】これら成分のうち、カテキン酸化重合物は広義の茶カテキン類の分類に入るものの、抗酸化などの作用が認められない上に、褐色を呈するため、これを添加した最終商品の着色が問題となる場合がある。

【0009】したがって、本発明において製造の目的とする茶カテキン類にはカテキン酸化重合物を含めず、これを除去することが望ましいものである。

【0010】その他の糖、アミノ酸などについても一般性細菌の栄養源となるなどの理由により、茶カテキン類の各種作用を十分に發揮させる上でも除去することが望まれている。

【0011】従来の茶カテキン類の製造方法としては、液液分配抽出を用いる方法が知られている。

【0012】たとえば、吉田（茶業研究報告 第13号4頁 1959年4月）は、緑茶を水で抽出し、クロロホルムでカフェインを除去し、酢酸エチルにより抽出する方法を紹介している。

【0013】また特公平1-44234号には、同様の方法により天然抗酸化剤を工業的に製造可能と記述されている。

【0014】また特開昭64-9922号には、茶抽出液をヘキサンおよびクロロホルムでカフェインを除去し、酢酸エチルにより、目的物である茶カテキン類を抽出することができると記述されている。

【0015】これらの方法では、出発原料の茶抽出物に

夾雜物が多く含まれることや、抽出分配係数の関係から、抽出効率が悪く、目的の茶カテキン類を高純度で得るために繰返し抽出が必要であると考えられる。

【0016】また、カフェインを除くために塩素系有機溶媒であるクロロホルムを使用するために、食品などへの利用を考えた場合、安全上の問題が予想される。

【0017】さらに、特開平3-14572号には、茶などの植物体より低級アルコール水溶液で抽出したもの

10 原料とし、ゲルビーズを用いて、高負荷条件が可能な多段バッチプロセスにより、カテキン重合体あるいは複合体を含めた茶カテキン類の製造が可能であると記載されている。

【0018】この方法では、カテキン重合体あるいは複合体を製品中に含むとともに、製造時に反応槽を攪拌あるいは振とうさせるために、ゲルビーズの損耗が予想される。

【0019】一方本発明者らは、茶葉を温水抽出して得た茶エキスを原料とし、クロマトカラムに吸着剤を充填し、この吸着剤に茶カテキン類を選択的に吸着させ、親

20 水性有機溶媒により茶カテキン類を溶出回収することによって高純度の茶カテキン類を製造するクロマトカラム吸着分離技術を開発した（特開平2-311474号）。

【0020】この方法によれば、吸着剤を充填したクロマトカラムに茶抽出物（水溶性成分）を注入し、水および親水性有機溶媒の濃度を変えて順次溶出することにより夾雜物を先に除去し、クロマトカラムに残留した成分をメタノール、エタノール、もしくはアセトンの一種、あるいはこれらの混合物からなる約10～65vol%水溶液により溶出することで、目的成分である茶カテキン類を高純度、かつ高回収率で回収することができる。

30 【0021】とりわけ、当該夾雜物のうちカフェインは、通常の摂取では問題ないが、過剰摂取による障害や、新生児に対する影響に関する報告があり、食品などの種類によっては茶カテキン類製造にあたって、脱カフェインが要求される。

【0022】カフェインは、茶の種類にもよるが、茶葉中に2～5wt%程度含有され、茶葉を温水などで抽出すると茶抽出液では固定分換算で4～10wt%程度となる。

【0023】この茶抽出液を用いて茶カテキン類を製造する際、カフェインを除去しなければ、さらに10～25wt%程度となる。

【0024】カフェインが好ましくないとされる幼児、妊婦、肝臓障害者ほかが利用する食品や、カフェインに敏感な家畜やペット動物の食料などにカフェインを除去した茶カテキン類を提供することをかんがみ、本発明者らは、上記特開平2-311474号で開発した技術の中でカフェイン除去の最適条件を検討した。

50 【0025】この検討の結果、クロロホルムなどを用い

るまでもなく、使用する吸着剤に応じて夾雑物の洗浄に用いる親水性有機溶媒の溶媒濃度および通液量を最適化すれば、カフェインを除去した茶カテキン類の製造を行うことができるこを確認した。

【0026】しかし、カフェインを除去するには、溶媒濃度が5~15wt%前後の低濃度水溶液を多量に必要とし、溶媒回収コストが大きくなるという新たな問題が発生した。

【0027】ところが、その後の研究からこうして製造した製品中には抗酸化などの作用を有さない褐色を呈するカテキン酸化重合物が存在することが判明した。

【0028】このため、まず原料から最終製品までのカテキン酸化重合物の挙動を把握するための分析レベルでの新たな分離・分析手法を見いだしたのち、さらに工業レベルでカテキン酸化重合物を除去する方法を検討した結果、クロマト分離による分離工程と液液抽出工程とを有機的に組み合わせることにより、カテキン酸化重合物を高効率で除去することができる茶カテキン類の製造方法を開発した(特開平4-182479号)。

【0029】この方法によれば、たとえば、最初にクロマトカラムによる分離工程で少なくともカテキン酸化重合物以外の夾雑物があらかじめ除去されているため、つぎの液液抽出工程において少量の抽出溶媒を用いてカテキン酸化重合物を除くことができ、高純度の茶カテキン類の製造が可能となった。

【0030】このようなクロマト分離工程と液液抽出工程との組み合わせによって、これらを単独に用いる場合よりは効率的に高純度かつ高回収率で茶カテキン類を製造することができるのではあるが、製造における全体工程が複雑化せざるを得ず、この製造工程が複雑化することは製造上の新たな問題である。

### 【0031】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題をかんがみてなされたものであり、茶を原料として茶カテキン類を食品衛生上安全に工業規模で製造することを目的とし、とりわけ茶中に含まれる糖類、アミノ酸などの夾雑物およびカフェインはもちろんのこと、カテキン酸化重合物を液液抽出工程を用いることなく除去し、低コストで高純度の茶カテキン類を製造する方法を提供することを課題とする。

### 【0032】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、茶葉に含まれるカフェインおよびカテキン酸化重合物などを効率的かつ安価に除去した上で、高純度の茶カテキン類を製造することができるもので、この発明では、水溶性夾雑物を除去する工程から発生する溶剤回収という実状にかんがみて種々検討した結果、溶媒を使用せずに、水溶性夾雑物を洗浄するという方法を見いだして完成したものである。

### 【0033】

すなわち、第一の発明は、クロマトカラム

に充填する合成吸着剤を選択するとともに、有機溶媒を用いることなく水によりクロマトカラムを洗浄することに着目したもので、茶葉から水溶性成分を抽出することにより茶抽出液を得る抽出工程と、ゲル型合成吸着剤を充填したクロマトカラムに上記茶抽出液を注入することにより、このクロマトカラムに茶カテキン類成分を吸着させる吸着工程と、水を用いてクロマトカラムを洗浄することにより、少なくともカフェインを含む茶カテキン類以外の水溶性夾雑物を除く洗浄工程と、このクロマトカラムに残留した成分を、メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一種、あるいはこれらの混合物からなる50~100vol%水溶液を溶離液として溶出する溶出工程と、を有する茶カテキン類の製造方法である。

【0034】上記洗浄工程において、少なくともカテキン酸化重合物もこれを除去することができる。

【0035】上記ゲル型吸着剤は、これをビニルポリマーを母体とすることができる。

【0036】上記溶出工程における、上記クロマトカラムからの回収液中の固形分重量の80wt%以上の茶カテキン類を得ることができる。

【0037】上記溶出工程における、上記クロマトカラムからの回収液中の固形分重量の90wt%以上の茶カテキン類を得ることができる。

【0038】上記洗浄工程の水洗い操作により、カフェイン80%、およびカテキン酸化重合物80%以上を除去することができる。

【0039】上記茶抽出液の負荷量は、これを茶抽出液濃度15Brix%に換算して上記吸着剤との容積比0.5~6とすることができます。

【0040】上記洗浄工程の上記水は、これを上記吸着剤との容積比2~6とすることができます。

【0041】上記溶離液は、これを上記吸着剤との容積比2~6とすることができます。

【0042】上記吸着剤として親水性ビニルポリマーを使用し、上記茶抽出液の負荷量を15Brix%換算で上記吸着剤との容積比1とし、上記吸着剤との容積比4の水を用いて洗浄し、上記吸着剤との容積比3の55vol%エタノール水溶液により通液処理することができる。

【0043】上記茶カテキン類は、(-)エピカテキン、(-)エピガロカテキン、(-)エピカテキンガレート、(-)エピガロカテキンガレート、(+)カテキン、(+)ガロカテキン、および(+)ガロカテキンガレートであるとすることができる。

【0044】つぎに、第二の発明は、カフェインおよび茶カテキン類が吸着したクロマトカラムを温水により洗浄することに着目したもので、茶葉から水溶性成分を抽出することにより茶抽出液を得る抽出工程と、合成吸着剤を充填したクロマトカラムに上記茶抽出液を注入する

ことにより、このクロマトカラムに茶カテキン類成分を吸着させる吸着工程と、水および温水を順次用いてクロマトカラムを洗浄することにより、少なくともカフェインを含む茶カテキン類以外の水溶性夾雑物を除く洗浄工程と、このクロマトカラムに残留した成分を、メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一一種、あるいはこれらの混合物からなる 50~100 v/o % 水溶液を溶離液として溶出する溶出工程と、を有する茶カテキン類の製造方法である。

【0045】上記合成吸着剤は、これをスチレン・ジビニルベンゼンあるいはメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤とすることができます。

【0046】上記温水の温度範囲は、これを 60~90 °C とすることができます。

【0047】上記メタノール、エタノールもしくはアセトン溶媒の一一種、あるいはこれらの混合物からなる水溶液の濃度は、これを 50~100 % とすることができます。

【0048】以下、本発明についてより具体的に説明する。この発明は、茶葉からたとえば温水で抽出した水溶性成分を含む茶抽出液を、吸着剤を充填したクロマトカラムに通液し、水を用いてカフェインおよびカテキン酸化重合物を含む夾雑物を洗浄し、クロマトカラムに残留した目的の茶カテキン類をメタノール、エタノールもしくはアセトンの一一種、あるいはこれらの混合物からなる 50~100 % の水溶液により脱離せしめ、回収する溶出工程を有することを要旨とする茶カテキン類の製造方法である。

【0049】図 1 に、第一の発明による茶カテキン類の製造方法の工程を概略的に示す。

【0050】なお上記の目的の茶カテキン類は、含有量が比較的多く、各種効能を有するところの主成分である (-) エピカテキン、(-) エピガロカテキン、(-) エピカテキンガレートおよび (-) エピガロカテキンガレートの混合物であるが、この他に微量成分の (+) カテキン、(+) ガロカテキンおよび (+) ガロカテキンガレートを含めてよい。

【0051】上記吸着剤としては、ゲルろ過吸着剤である親水性ビニルポリマーを母体とする吸着剤であることが望ましい。

【0052】より具体的に説明する。本発明の原料である茶は、生茶、不発酵茶、半発酵茶および発酵茶など各種形態のものが用いられるが、たとえば 80 °C 以上の熱湯を用いて約 5~15 分間抽出することにより、水溶性成分を含む約 2~4 Br i x % の茶抽出液を得る。

【0053】この茶抽出液は、これを必要に応じて濃縮して用いてよいし、濃縮せずそのまま用いてよい。

【0054】茶抽出液を濃縮する場合には、茶カテキン類とカフェインとの反応による沈殿物の生成（クリームダウン）を抑えるため、最大 15 Br i x % 程度までの

濃縮を行う。

【0055】すなわち本発明に用いられる茶抽出液の濃度としては、約 2~15 Br i x % が適用される。

【0056】なお、茶抽出液の濃縮液を乾燥して得られる固体粉を再び水に溶解することにより調整した茶抽出液を用いてよい。

【0057】茶抽出液の濃度が高いと、つまり茶カテキン類の濃度が高いと、平衡吸着量が比較的大きく、単位クロマトカラム吸着剤あたりの処理量が増えるが、茶抽出液の粘度も上昇するため、クロマトカラム圧力損失が大きくなる。

【0058】一方、濃縮操作を行わない濃度の低い茶抽出液では平衡吸着量が小さく、単位クロマトカラム吸着剤あたりの処理量が低下するが、クロマトカラム圧力損失も小さく、クロマトカラム設計上は好ましい。

【0059】したがって、茶抽出液の濃縮の必要の有無については、原料の供給体制や装置設計上の制限を考慮し、適宜判断するものとする。

【0060】こうした茶抽出液は、吸着剤を充填したクロマトカラムにこれを通液する。

【0061】クロマトカラム吸着剤としては、親水性ビニルポリマーなどのビニルポリマーを母体とするゲルろ過型吸着剤などのゲル型合成吸着剤を適用することができる。

【0062】たとえば、トヨパール HW 40 E C (東ソー製) や Asahipak GS-520 (昭和電工製) などがある。

【0063】なお、スチレン・ジビニルベンゼンあるいはメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤では、親水性ビニルポリマーを母体とする吸着剤と同一条件下において、茶カテキン類と、カフェインおよびカテキン酸化重合物とを分離することは困難である。

【0064】また、デキストラン誘導体を母体とする吸着剤を用いれば、茶カテキン類と、カフェインおよびカテキン酸化重合物とを分離することはできるが、これらの吸着剤は、たとえば Sephadex LH-20 (ファルマシア製) などのように粒径が小さいためにカラム通液時の圧力損失が大きいとともに、充填層の圧密化が生じるなどの問題が予想される。

【0065】クロマトカラムへの茶抽出液の負荷量は、あらかじめ各濃度で茶抽出液を注入して茶カテキン類が破過するまでの量を測定しておき、この測定値を基準として決定することが望ましい。

【0066】負荷量の決定にさいしては、つぎの水による洗浄工程時における茶カテキン類の吸着帯の若干の移動を考慮し、破過点までの負荷量の 20~95 % に設定する。

【0067】負荷量が 20 % より小ないと吸着剤あたりの生産効率が低下し、また 95 % より大きいと、カラム形状や通液速度などの通液条件にもよるが、15 % 程度

以上の茶カテキン類の損失を生じる。

【0068】さらに破過点を越えて、茶抽出液を負荷すると、もはや吸着剤に吸着されずカラムから流出し、茶カテキン類の回収率はいちじるしく低下する。

【0069】本発明者らは、とくにカフェインおよびカテキン酸化重合物と、目的成分である茶カテキン類との分離特性を念頭に、茶抽出液の負荷量を鋭意検討した結果、これを茶抽出液濃度 15 Br i x % に換算して合成吸着剤との容積比が 0.5 ~ 6 とすればよいことを見いだした。

【0070】こうした茶抽出液の負荷量を、単位吸着剤容積あたりの茶抽出液中の水溶性固体分重量で表せば、50 ~ 360 mg 固体分 / ml - Resin であることが望ましい。

【0071】茶抽出液の負荷量が 360 mg 固体分 / ml - Resin をこえると、茶カテキン類の吸着層における吸着帯が長くなりすぎ、つぎの工程である水による洗浄操作において、カフェインとともに茶カテキン類が破過し回収率が低下したり、また高濃度の茶抽出液では、夾雑物の影響によるクロマトカラム圧力損失が上昇する。

【0072】茶抽出液の負荷量が 50 mg 固体分 / ml - Resin より小さいと、茶カテキン類とカフェインとの分離は可能であるが、製造量が単に低下するのみで不経済である。

【0073】このようにして、カラムに茶抽出液を通じることにより、糖・アミノ酸などの非吸着性の夾雑物は、吸着剤に吸着されずカラム出口から排出される。

【0074】また、カフェインおよびカテキン酸化重合物は、その一定量が吸着剤に弱く吸着すると、破過が始まりカラム出口から溶出する。

【0075】目的成分の茶カテキン類は、上述した負荷量設定値以下であれば破過せず吸着剤に吸着し続ける。

【0076】設定量の茶抽出液の通液が完了した時点で、クロマトカラム内の吸着剤には茶カテキン類ならびにカフェインおよびカテキン酸化重合物の一部が吸着し、吸着剤粒子の空隙に夾雑物が残留する。

【0077】つぎに水を用いてクロマトカラムを洗浄する。この洗浄操作により、茶抽出液注入の終了時に吸着剤空隙に残留している糖・アミノ酸などの非吸着性の夾雑物を排出する。

【0078】また、吸着剤に弱く吸着しているカフェインおよびカテキン酸化重合物は、移動相と固定相の濃度平衡の変化にともない、吸着剤より脱着しカラムより溶出する。

【0079】このときの洗浄に用いる水の量は、合成吸着剤との容積比が 2 ~ 6 とすればよい。

【0080】容積比が 2 未満では、カフェインおよびカテキン酸化重合物の除去が不十分となり、容積比が 6 をこえると、茶カテキン類の一部破過による茶カテキン類

の回収率が低下する。

【0081】水を用いたこの洗浄工程において茶カテキン類はクロマトカラムから流失することなく、つぎの溶離操作（溶出工程）においてその全量を回収することができる。

【0082】すなわち、カラムに吸着残留する茶カテキン類を親水性有機溶媒、たとえばメタノール、エタノールもしくはアセトンの一種、あるいはこれらの混合物からなる 50 ~ 100 v o l % 水溶液を溶離液として用いて脱着させ、カラムより溶出する。

【0083】使用する親水性溶媒としては、食品添加や溶媒回収処理工程を配慮すれば、エタノールの単一溶媒が望ましい。

【0084】溶媒濃度が 50 v o l % 以下であると茶カテキン類の溶出速度が遅くなるとともに、茶カテキン類の回収率が低下するなどのために好ましくない。

【0085】このときの溶出工程に用いる溶離液の量は、合成吸着剤との容積比が 2 ~ 6 とすればよい。

【0086】容積比が 2 未満では、茶カテキン類の回収が不十分となり、容積比が 6 をこえると溶離液により回収される茶カテキン類は微量となる。

【0087】これら溶媒により移動相の極性が変わり、茶カテキン類は容易に吸着剤から脱離し、クロマトカラム出口から排出される。

【0088】溶媒濃度としては、60 v o l % 未満であれば着火などの危険性が減少し、製造管理上好都合であるが、50 v o l % より小さすぎると、溶出速度が遅くなる。

【0089】したがって、溶媒濃度の設計は、装置設計上の制限を考慮し適宜これを判断すればよい。

【0090】なお、溶媒量が吸着剤容積に対して溶媒基準で 1.5 倍量未満では、茶カテキン類は溶出しきらない。

【0091】最後に、水洗いを行い、クロマトカラムに残留した溶媒を回収する。

【0092】このようにして回収した茶カテキン類は、常法の濃縮や乾燥処理を行い、濃縮液や乾燥粉末の形態で製品化することができる。

【0093】つぎに第二の発明を説明する。この発明は、茶温水抽出液を合成吸着剤の充填されたクロマトカラムに注入後、まず水のみでクロマトカラムを洗浄し、しかるのちに 60 ~ 95 °C の温水でカフェインを除去し、クロマトカラムに残留した成分をメタノール、エタノールもしくはアセトンの一種あるいはこれらの混合物からなる約 50 ~ 100 v o l % 水溶液により溶出するようにした茶カテキン類の製造方法を要旨とする。

【0094】図 2 に、第二の発明による茶カテキン類の製造方法の工程を概略的に示す。

【0095】茶抽出液をクロマトカラムに通液したのち、温水による洗浄の前にまず水による洗浄を行うこと

により、温水により固化変性する夾雜物をまず除去する。

【0096】この洗浄用の温水の温度が60℃以下であると、カフェインの除去効果が十分得られず、また95℃以上ではクロマトカラム内での気泡の発生による液の不均一流れが生じる。

【0097】クロマトカラムに充填された合成吸着剤により茶葉の水溶性成分から、まず水洗いによりカフェイン以外の夾雜物が分離される。

【0098】これらの夾雜物は、吸着剤にほとんど吸着されない性質を有し、また茶エキスを通液時にクロマトカラム内の空隙に残留した夾雜物は水により押し流すことでクロマトカラム外に取り出すことができる。

【0099】カフェインは、夾雜物の中でも吸着剤に対するその吸着力が比較的大きいため、水では溶出速度が遅いが、温水により溶出速度をあげることができ、クロマトカラム外に取り出すことができる。

【0100】一方、茶カテキン類は、吸着剤に対する吸着力が強く、水や温水では溶出せず、溶媒極性の高い親水性有機溶媒の水溶液を用いることで、第一の発明と同様に吸着剤から脱離回収することができる。

#### 【0101】

【作用】本発明による茶カテキン類の製造方法においては、第一の発明ではカフェインおよびカテキン酸化重合物を、第二の発明ではカフェインを効率よく除去した上で高純度の茶カテキン類を安価に製造可能である。

【0102】このカフェインおよびカテキン酸化重合物を分離する工程として、水あるいは温水を用いるものであるから、カフェインおよびカテキン酸化重合物を溶出

$$W(i_n) = C_t(i_n) + C_o(i_n) + C_f(i_n) + C_i(i_n) \quad \dots \text{①式}$$

溶出工程の回収液中の固形分重量 :  $W(o_{out})$

$$W(o_{out}) = C_t(o_{out}) + C_o(o_{out}) + C_f(o_{out}) + C_i(o_{out}) \quad \dots \text{②式}$$

【0106】クロマトカラム分離操作により得た溶出液中の固形分に含まれる茶カテキン類の純度は、以下の③

$$\frac{\eta_t \cdot C_t(i_n)}{\eta_t \cdot C_t(i_n) + \eta_o \cdot C_o(i_n) + \eta_f \cdot C_f(i_n) + \eta_i \cdot C_i(i_n)} \times 100 \quad \dots \text{③式}$$

$$C_t(o_{out}) / W(o_{out}) \times 100 \quad \dots \text{④式}$$

【0107】茶カテキン類およびカフェインについては、高速液体クロマトグラフィー（以下「HPLC」と記す）により、たとえば図3の図表1に示す分析条件下標準試料を用いて定量分析が可能である。

【0108】したがって、カテキン純度を④式によって求めたり、茶カテキン類やカフェインの回収率を算出することができる。

【0109】一方、カテキン酸化重合物や夾雜物については、それらが多成分からなり、常法による分析法では一般に非常な労力を要する。

【0110】実際に本発明者らは、開発の初期段階にお

するための有機溶媒の回収が不要であり、製造設備を簡素化することもできる。

#### 【0103】

【実施例】つぎに本発明の実施例を説明する。ただし、説明の前に、茶カテキン類の定量計算方法について述べる。

【0104】クロマトカラム分離操作において、(1)カラムに注入する茶抽出液中の各成分量（質量）、(2)溶出工程で得られる回収液中の各成分量、(3)それらの各成分量比、ならびに(4)茶抽出液および回収液の溶媒を除去して得た固形分重量、をつぎのように定義する。

【0105】(1) 茶抽出液中の各成分量

$C_t(i_n)$  : カテキン

$C_o(i_n)$  : カテキン酸化重合物

$C_f(i_n)$  : カフェイン

$C_i(i_n)$  : 夾雜物

(2) 溶出工程の回収液中の各成分量

$C_t(o_{out})$  : 茶カテキン類

$C_o(o_{out})$  : カテキン酸化重合物

$C_f(o_{out})$  : カフェイン

$C_i(o_{out})$  : 夾雜物

(3) 各成分量比 = (溶出工程の回収液中の各成分量) / (茶抽出液中の各成分量)

$\eta_t = C_t(o_{out}) / C_t(i_n)$

$\eta_o = C_o(o_{out}) / C_o(i_n)$

$\eta_f = C_f(o_{out}) / C_f(i_n)$

$\eta_i = C_i(o_{out}) / C_i(i_n)$

(4) 茶抽出液中の固形分重量 :  $W(i_n)$

$$\dots \text{①式}$$

または④式によりこれを表すことができる。

40 いて、夾雜物の成分分析についてはその代表成分として主に糖やアミノ酸を選定し、常法の分析法による成分の測定を実施して、これらの代表成分が除去されることを確認していたに過ぎない。

【0111】また文献情報等の知見からカテキン酸化重合物は含有していてもこれが少量であると予想されたことから、カテキン酸化重合物ないし夾雜物を一括して最終製品に含まれる少量の不純物として取り扱っていた。

【0112】しかし、その後の研究において重量分析とHPLC分析により、クロマトカラム分離によって得た製品にはかなりの量のカテキン酸化重合物が含まれるこ

とを④式からも確認した。

【0113】したがって、最適条件下で工業的に茶カテキン類を製造を行う場合に、カテキン酸化重合物や夾雜物を定量的に把握することが不可欠であると考え、さらにクロマトカラム分離法におけるカテキン酸化重合物および夾雜物の挙動を検討した。

【0114】その結果、クロマトカラム分離において夾雜物は、適用するクロマトカラムに充填する吸着剤たとえばスチレン・ジビニルベンゼン、ビニルポリマー、メタアクリル酸エステル、あるいはデキストランなどを母体とする吸着剤に吸着することなく、水を用いて洗浄することができること、ならびに水洗条件を最適化することによって夾雜物の成分量比 = (溶出工程の回収液中の成分量) / (茶抽出液中の成分量)  $\eta_i : (C_{out} / C_{in})$  が  $\eta_i \approx 0$  となることを重量測定法により確認した。

【0115】図4は、一例として、スチレン・ジビニルベンゼンを母体とする吸着剤セパビーズ SP 850 (三菱化成) をクロマトカラムに充填し、これに茶抽出液を通液し、水洗を行なったときのクロマトカラム出口で測定した夾雜物の重量変化を示すグラフである。

【0116】またカテキン酸化重合物は、本発明者らが検討した新たなHPLC分析条件により比較的簡便に分析することができるようになった (ただし、カテキン酸化重合物の標準試料の入手は困難であるためその各成分の定量はしていない)。

【0117】一例として、HPLC分析条件を図5の图表2に示す。また図6は、メタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤HP1MGをクロマトカラムに充填し、

$$\eta_t \cdot C_t (in) / (\eta_t \cdot f (in)) \times 100 = (C_t (in) + C_o (in)) + \eta_f \cdot C \quad \dots \text{⑥式}$$

【0122】このとき、前記④式および⑥式の各パラメーターは  $C_o (in)$  以外を除き簡便にこれを定量することができ、かつ④式と⑥式とは測定誤差内で等しいことから、茶抽出液中のカテキン酸化重合物の成分量  $C_o (in)$  を算出することが可能となり、さらにこれらの値を前記①式に代入して茶抽出液中の夾雜物の成分量  $C_i (in)$  を求めることができた。

【0123】したがって、以上述べたような手順で、あらかじめ茶抽出液成分の組成を求めておけば、以後は分析時間をいちじるしく削減することができる图表1のHPLC条件下で取得したデータを用いて⑥式により茶カテキン類の純度等を解析することができる。

【0124】本発明者らは、その後もクロマトカラム分離に関して検討を重ね、カテキン酸化重合物の除去方法 (特開平2-311390号) や、さらには水洗によるカフェイン分離方法 (特願平4-113161号) を見いだした。

【0125】とりわけ、後者についてはビニルポリマーを母体とする吸着剤などを用いて工業的に茶カテキン類

これに茶抽出液を通液し続けることにより得た成分の破過曲線を示すグラフである。

【0118】本発明者らはすでに、吸着工程における茶抽出液の負荷条件、水による洗浄工程の水洗条件、および溶出工程の溶離液条件などを最適に設定してカフェインと茶カテキン類とを分離していたが、最適負荷条件をこえてさらに茶抽出液をクロマトカラムに通液し続けた場合には、図6に示すように茶カテキン類とカフェインおよびカテキン酸化重合物とはほぼ同一の吸着特性を示すことを見いだしたのである。

【0119】また、図には示さないが破過吸着操作の後、70%のアセトン水溶液などで溶出操作を行った場合も、茶カテキン類とカフェインおよびカテキン酸化重合物とはほぼ同一の溶出特性を示した。

【0120】なお、この時点では、充填剤のハンドリングや物理的な充填剤強度特性および価格などの観点から経済的により優れていると考えられたスチレン・ジビニルベンゼンやメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤を中心用いて測定を行なったのであるが、茶カテキン類およびカテキン酸化重合物は、とりわけ基本的な化学構造が同一または近似しており、両者は同様なクロマトカラム分離特性を有するものと判断するに至った。

【0121】以上の結果から、

$$\eta_i = 0, \text{ および}$$

$$\eta_o = \eta_t$$

となるクロマトカラム分離条件で試験を行うとき、茶カテキン類の純度を表す前記③式はこれを⑥式に書き換えることができる。

$$\eta_t \cdot C_t (in) / (\eta_t \cdot f (in)) \times 100 = (C_t (in) + C_o (in)) + \eta_f \cdot C \quad \dots \text{⑥式}$$

を製造することができるを見いだした。

【0126】しかしながら、得られた測定データを解析する際に、ビニルポリマーを母体とする吸着剤を用いても茶カテキン類とカテキン酸化重合物とはスチレン・ジビニルベンゼンやメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤と同様の挙動を示すという先入観で⑥式を用いて行った。

【0127】ところが、得られた製品の効能評価試験において誤差範囲をこえるすぐれたデータが得られたなどの理由により、今回ビニルポリマーを母体とする吸着剤についても吸着・溶出特性を確実に把握すべく、図5の图表2のHPLC条件下でカテキン酸化重合物を含めて測定を行なった。

【0128】その結果、驚くべきことに茶カテキン類とカテキン酸化重合物とがビニルポリマーを母体とする吸着剤に対しては全く異なることを発見した。

【0129】その一例を図7に示す。図7は吸着剤にビニルポリマーとくに親水性ビニルポリマーを母体とする吸着剤HW40ECをクロマトカラムに充填し、茶抽出

液を通じて繰り返すことで得た成分破過曲線を示すグラフである。

【0130】図示したように、カテキン酸化重合物は茶カテキン類よりはむしろカフェインの吸着挙動に近く、茶カテキン類より先に破過することが確認された。

【0131】さきに述べたように、カテキン酸化重合物のすべてにわたる標準試料の入手は困難であるため定量そのものは難しいものの、各成分濃度と比例するところの各ピークの吸光度出力積分値の比からカテキン酸化重合物の成分量比（溶出工程の回収液中の各成分量）／（茶抽出液中の各成分量） $\eta_0$ ：（ $C_{O\cdot}(out) / C_{O\cdot}(in)$ ）を求ることは可能である。

【0132】したがって、 $\eta_0$ を前記③式に代入することにより、ビニルポリマーを母体とする吸着剤における解析が可能となる。

【0133】そこで、特願平4-113161号における前回の各実施例について、解析データを換えて再検討を行った。これら各実施例とともに、結果を以下に示す。

【0134】以下に述べる実施例1、2、3、4、比較例1、2および参考例1は第一の発明に対応し、実施例5および比較例3は第二の発明に対応する。

【0135】【実施例1】茶抽出液は、三番茶1Kgを95℃の温水15Kgで10分間抽出したのち、ろ過、減圧濃縮、遠心分離してこれを調製した。

【0136】吸着剤として親水性ビニルポリマーを母体とする市販のトヨバールHW40（東ソー、商標）を1リットル、クロマトカラムに充填し、これに茶抽出液2Brix%を3リットル、水を5リットル、および70vol%エタノール水溶液を2.5リットル、順次通液した。

【0137】この結果、エタノール回収液を減圧濃縮、凍結乾燥して固体粉末143gを得た。

【0138】分析の結果、目的の茶カテキン類の純度は72wt%、カフェインが0.9wt%で、残りは、カテキン酸化重合物と推定された。また、茶カテキン類の回収率は95%であった。

【0139】ここで、茶カテキン類およびカフェインの量は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用い、標品により絶対検量線法で定量した値を固体粉末量で除してこれを算出した。

【0140】図8に、HPLCのクロマトグラムを示す。図9の図表3に、HPLC条件を示す。

【0141】なお、回収率は、固体粉末に含まれる茶カテキン類の量を茶抽出液に含まれる茶カテキン類の量で除してこれを算出した。

【0142】前記③式ほかにしたがってあらためて解析すれば、本実施例は実際には、目的のカテキン純度は97.6wt%程度、さらにカフェインおよびカテキン酸化重合物の含有量がそれぞれ1.2wt%および1.1

wt%程度であったと推定される。また、分析データから推算した製品重量は105g程度と推定される。

【0143】【実施例2】茶抽出液の調製法および吸着剤は、実施例1と同じである。

【0144】クロマトカラムに、茶抽出液8Brix%を3リットル、水を3リットル、および50vol%メタノール水溶液を3リットル、順次通液した。

【0145】この結果、固体粉末97gを得た。茶カテキン類の純度は73wt%、カフェイン0.2wt%で、残りはカテキン酸化重合物であった。茶カテキン類の回収率は、98%であった。

【0146】前記③式ほかにしたがってあらためて解析すれば、この実施例は実際には、目的のカテキン純度は99.5wt%程度、さらにカフェインおよびカテキン酸化重合物の含有量がそれぞれ0.3wt%および0.2wt%程度であったと推定される。また、分析データから推算した製品重量は71g程度と推定される。

【0147】【比較例1】茶抽出液の調製法および吸着剤は、実施例1と同じである。

【0148】吸着剤として、ステレン・ジビニルベンゼンを母体とする市販のデュオライト社製S-876（商標）1リットルをクロマトカラムに充填し、これに茶抽出液8Brix%を3リットル、10vol%メタノール水溶液を2リットル、および50vol%メタノール水溶液を3リットル、順次通液した。

【0149】この結果、固体粉末94gを得た。茶カテキン類の純度は63wt%、カフェイン13wt%で、残りはカテキン酸化重合物と推定された。茶カテキン類の回収率は、95%であった。

【0150】本分離条件、すなわち、10vol%メタノール水溶液2リットルでは、吸着剤からカフェインを脱着させるには十分な量ではないと判断される。このため、茶抽出液に含まれるカフェインの量の13%しか除去することができなかつた。

【0151】【参考例1】茶抽出液の調製法は、実施例1と同じである。

【0152】吸着剤として、メタアクリル酸エチルを母体とする市販の合成吸着剤、三菱化成（株）製HP1MG（商標）を1リットル、クロマトカラムに充填し、これに茶抽出液8Brix%を3リットル、10vol%メタノール水溶液を6リットル、および50vol%メタノール水溶液を3リットル、順次通液した。

【0153】この結果、固体粉末98gを得た。茶カテキン類の純度は71wt%、カフェイン1.3wt%で、残りはカテキン酸化重合物と推定された。茶カテキン類の回収率は、97%であった。

【0154】また、溶媒をメタノールに替えてアセトンとしても同様の結果が得られたが、溶媒使用量はメタノールより5%これを削減することができた。

【0155】また吸着剤を、HP1MG（商標）に替え

て比較例のデュオライトS-876（商標）としても同様の結果が得られた。

【0156】本分離条件、すなわち、10v/o%メタノール水溶液6リットルを用いれば、メタアクリル酸エステルや、スチレン・ジビニルベンゼンを母体とする吸着剤からでも、カフェインが脱着することを確認した。

【0157】ただし、比較例と比べて、3倍量の10v/o%メタノール水溶液6リットルから溶媒を回収する必要がある。

【0158】このように、親水性ポリビニルアルコールを母体としたゲルろ過吸着剤を用いて、カフェインを水により95~99%の高効率で除去することができるこことを確認した。

【0159】カテキン酸化重合物は、本発明の説明であらたに述べたようにスチレン・ジビニルベンゼンを母体する吸着剤では茶カテキン類と同一の挙動を示すので、ここで示した比較例1および参考例1では、これまでの解析方法が使えるとした。

【0160】このように、親水性ポリビニルアルコールを母体としたゲルろ過吸着剤を用いて、カフェインを水により95~99%の高効率で除去することができるこことを確認した。

【0161】かくして得た茶カテキン類中のカフェイン含有量は1wt%未満であり、これを除去しない場合の0.01~0.1倍とはるかに小さい量であった。

【0162】スチレン・ジビニルベンゼンやメタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤は、条件を最適化することにより、比較例1のように、カフェインを除去することができることが確認されたが、親水性ポリビニルアルコールの吸着剤を用いた場合のように水による洗浄のみではカフェインの除去が困難であった。

【0163】【実施例3】緑茶1.4Kgを80℃の温水21Kgで15分抽出し、これをろ過および遠心分離して、不溶固体分を除去後、RO膜濃縮して15Brix%の茶抽出液2.2リットルを得た。

【0164】トヨパールHW40EC（商標）を1リットル充填したクロマトカラムに、この茶抽出液2リットルを注入した。つぎに、水3リットルで洗浄した。

【0165】最後に、60v/o%のエタノール水溶液4リットルを注入し、回収液を得た。

【0166】また、原料の茶抽出液、水洗浄画分およびエタノール水溶液回収画分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。

【0167】高速液体クロマトグラフィーの分析条件を図10の図表4に示す。また、分析結果として高速液体クロマトグラフィーのクロマトグラムをそれぞれ図11、図12および図13に示す。

【0168】さらに、原料の茶抽出液およびエタノール水溶液回収画分について、高速液体クロマトグラフィーの定量分析により各成分量を測定した。

【0169】前記③式ほかにしたがって解析した結果、(-)エピカテキン、(-)エピガロカテキン、(-)エピカテキンガレート、(-)エピガロカテキンガレートカテキンの総回収率は94.2%、カテキン純度は97.3wt%であった。

【0170】また、カフェインおよびカテキン酸化重合物の含有量はそれぞれ2.0wt%および0.7wt%であった。

【0171】HPLC測定結果から推算した製品重量は10 58.8gであった。

【0172】なお、エタノール水溶液回収画分の一部について固体分を測定したところ、製品全量換算で62gであった。

【0173】この固体分データを用いて前記④式で求めたカテキン純度は92.2wt%であった。

【0174】製品重量は測定方法により5.2%異なり測定誤差が考えられるが、その他微量成分の(+)カテキン、(+)ガロカテキンおよび(+)ガロカテキンガレートなど存在によるものと推定される。

20 【0175】【実施例4】緑茶2.2Kgを80℃の温水35Kgで15分抽出し、これをろ過および遠心分離して、不溶固体分を除去後、RO膜濃縮して12Brix%の茶抽出液4.4リットルを得た。

【0176】AsahipakGS-520（商標）を1リットル充填したクロマトカラムに、この茶抽出液4リットルを注入した。つぎに、水3リットルで洗浄した。

【0177】最後に、70v/o%のエタノール水溶液3リットルを注入し、回収液を得た。

30 【0178】実施例3と同様にして原料の茶抽出液およびエタノール水溶液回収画分について、各成分量を測定した結果、(-)エピカテキン、(-)エピガロカテキン、(-)エピカテキンガレート、(-)エピガロカテキンガレートカテキンの総回収率は90.5%、カテキン純度は96.4wt%であった。

【0179】また、カフェインおよびカテキン酸化重合物の含有量はそれぞれ2.7wt%および1.2wt%であった。

40 【0180】HPLC測定結果から推算した製品重量は90.0gであった。

【0181】なお、エタノール水溶液回収画分の一部について固体分を測定したところ、製品全量換算で98.4gであった。

【0182】この固体分データを用いて前記④式で求めたカテキン純度は87.8wt%であった。

【0183】【比較例2】メタアクリル酸エステル系吸着剤HP1MG（三菱化成製）1リットルを充填したクロマトカラムに、実施例3と同様にして得た茶抽出液2リットルを注入した。つぎに、水1.7リットルで洗浄した。

【0184】最後に、60 vol%のエタノール水溶液4リットルを注入して、回収液を得た。

【0185】実施例3と同様にして原料の茶抽出液およびエタノール水溶液回収画分について、各成分量を測定した結果（-）エピカテキン、（-）エピガロカテキン、（-）エピカテキンガレート、（-）エピガロカテキンガレートカテキンの総回収率は81.2%、カテキン純度は59.2wt%であった。

【0186】また、カフェインおよびカテキン酸化重合物の含有量はそれぞれ19.1wt%および21.7wt%であった。

【0187】HPLC測定結果から推算した製品重量は83.3gであった。

【0188】エタノール水溶液回収画分の一部について固形分を測定したところ、製品全量換算で94.4gであった。

【0189】この固形分データを用いて前記④式で求めたカテキン純度は52.2wt%であった。

【0190】なお、エタノール水溶液回収画分には不溶物が認められたが、これは水洗工程における水量が少なかったため夾雑物の一部がエタノールの作用により不溶化して析出したものと考えられた。

【0191】上述の各実施例のように、親水性ビニルポリマーを母体とする吸着剤を用いれば、水洗のみでカフェインおよびカテキン酸化重合物を含む夾雑物を高効率で除去でき、目的とする茶カテキン類を得ることができた。

【0192】一方、メタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤では糖・アミノ酸などの一部の夾雑物は除去できたが、茶カテキン類と、カフェインおよびカテキン酸化重合物との分離は困難であった。

【0193】[実施例5] 茶1Kgを熱水10リットルにて10分間抽出し、圧搾して得た搾汁を集め、減圧濃縮、および遠心分離して、茶抽出液（茶エキス）1.5リットルを製造した。

【0194】クロマトカラムに、吸着剤としてメタアクリル酸エステルを母体とする市販の合成吸着剤HPLM Gを1.5リットル充填したものを用いた。

【0195】これに茶エキスを全量注入後、蒸留水1.5リットル、および90℃の温水3.5リットルで洗浄し、さらに80vol%メタノール水溶液3リットルで残留成分を回収した。

【0196】粗茶カテキン類は112g製造され、その純度85wt%であり、5wt%のカフェインが含まれていた。

【0197】また、茶エキスに対して92%の茶カテキン類が回収された。

【0198】[比較例3] 茶エキスおよびクロマトカラムは実施例5と同じものを用いた。

【0199】茶エキスを全量注入後、15vol%メタ

ノール水溶液4.5リットル、および80vol%メタノール水溶液3リットルを用いて、洗浄および回収を行った。

【0200】粗茶カテキン類は121g製造され、その純度79wt%であり、12wt%のカフェインが含まれていた。

【0201】また、茶エキスに対して92%の茶カテキン類が回収された。

【0202】なお本比較例3において、15vol%メタノール水溶液4.5リットルに替えて40℃の温水4.5リットルで洗浄した場合、粗茶カテキン類の中に18wt%のカフェインが含まれ、清浄効果が小さかった。

【0203】上述の実施例5の粗茶カテキン類製造量が112gと、この比較例3の製造量121gに比べて小さいのは、前者の場合にカフェインが含まれないためであり、本発明の方が、低濃度溶媒の回収が不要である経済的な効果に加え、カフェインの除去も優れていることが確認できた。

#### 【0204】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、茶葉に含まれる夾雑物を、水ないしは温水、およびエタノールなど食品衛生上安全な溶媒を用いて除去し、高回収率で高純度の茶カテキン類を工業的規模で製造することが可能である。

【0205】とくに、従来技術における除去操作にともない、食品衛生上の安全性や分離技術上の問題が指摘されていた成分であるカフェインおよびカテキン酸化重合物をクロマトカラム分離操作のみを用いて、経済的に除去することが可能である。

【0206】また、従来必要とされてきた低濃度の溶離液を用いることなく、水ないしは温水のみで茶抽出液中の夾雑物を除くことができるため、低濃度溶離液の溶媒回収設備が不要となり、より安価な製品を提供可能である。

#### 【0207】

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】第一の発明による茶カテキン類の製造方法の工程を概略的に示す説明図である。

【図2】第二の発明による茶カテキン類の製造方法の工程を概略的に示す説明図である。

【図3】茶カテキン類の定量計算方法における高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の分析条件の図表1である。

【図4】ステレン・ジビニルベンゼンを母体とする吸着剤セパビーズSP850（三菱化成）をクロマトカラムに充填し、これに茶抽出液を通じ、水洗を行なったときのクロマトカラム出口で測定した夾雑物の重量変化を示すグラフである。

【図5】カテキン酸化重合物の定量計算方法における高

速液体クロマトグラフィー（HPLC）の分析条件の図表2である。（ただし、カテキン酸化重合物の標準試料の入手は困難であるためその各成分の定量はしていない。）

【図6】メタアクリル酸エステルを母体とする吸着剤HP1MGをクロマトカラムに充填し、これに茶抽出液を通液し続けることにより得た成分の破過曲線を示すグラフである。

【図7】吸着剤にビニルポリマー、とくに親水性ビニルポリマーを母体とする吸着剤HW40ECをクロマトカラムに充填し、茶抽出液を通液し続けることで得た成分破過曲線を示す、とくに本発明に関係したグラフである。

【図8】第一の発明の実施例1による高速液体クロマトグラフィーのクロマトグラムを示す図である。

【図9】同、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の分析条件の図表3である。

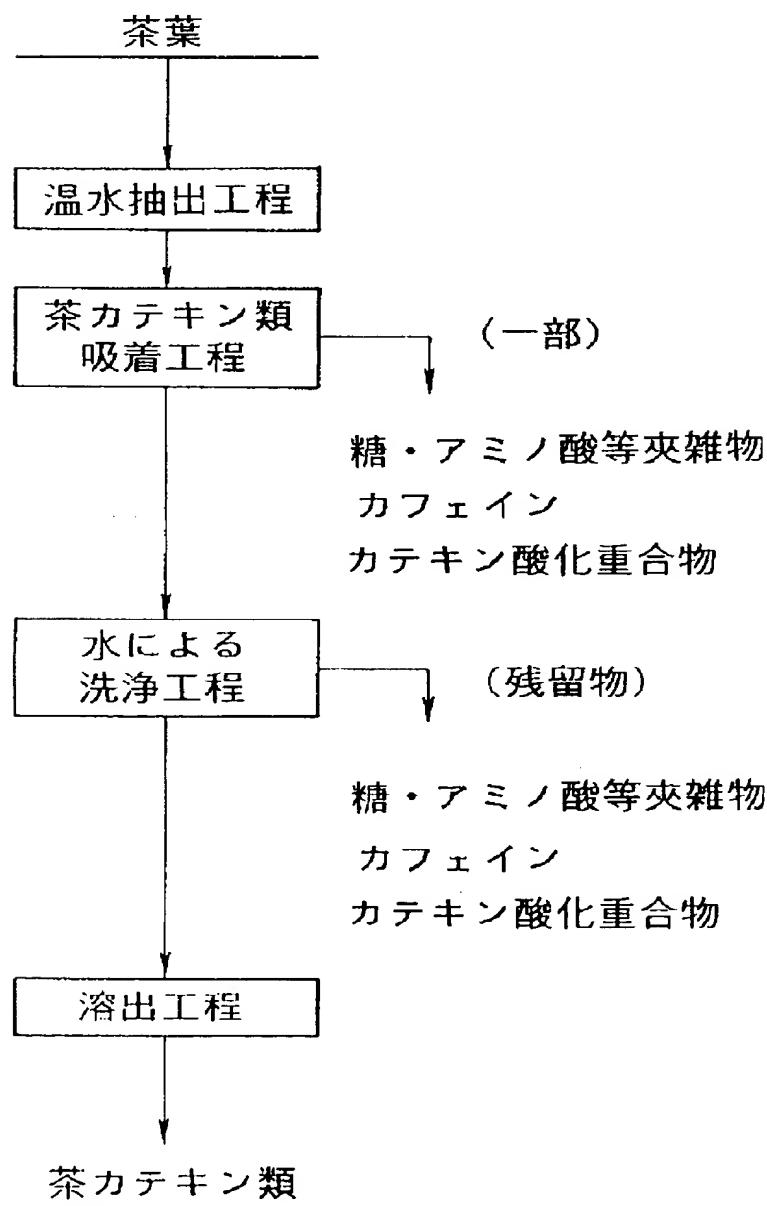
【図10】第一の発明の実施例3における高速液体クロマトグラフィーの分析条件の図表4である。

【図11】同、分析結果として高速液体クロマトグラフィーのクロマトグラムを示す図である。

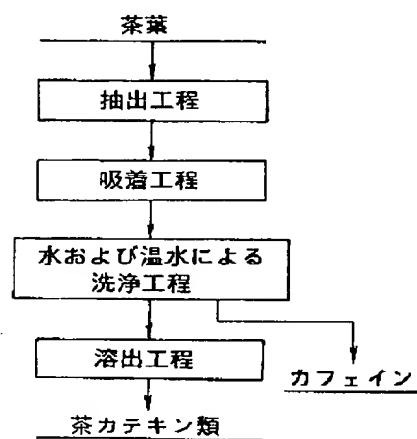
【図12】同、分析結果として高速液体クロマトグラフィーのクロマトグラムを示す図である。

【図13】同、分析結果として高速液体クロマトグラフィーのクロマトグラムを示す図である。

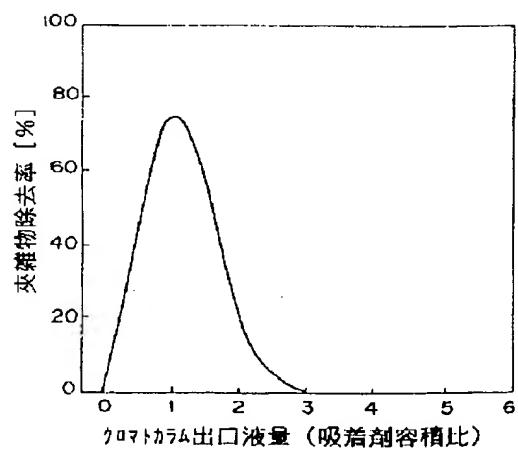
【図1】



【図2】



【図4】



【図 3】

図表1 HPLC（高速液体クロマトグラフィー）の条件

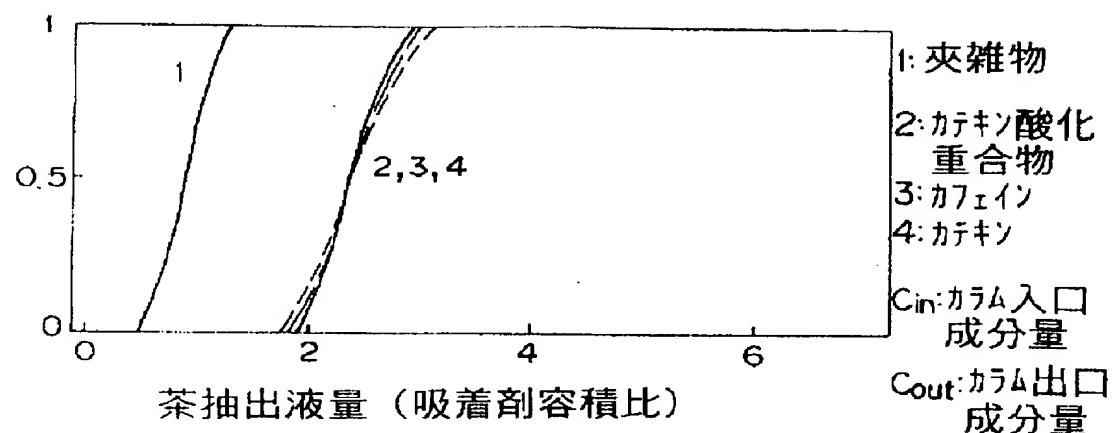
クロマトカラム：	カブセルバック C18 (資生堂) 4.6 mm 径 × 250 mm 長
溶離液：	メタノール／水／リン酸 (22/78/0.1)
流量： 試料量：	1 ml/分 5 μl
検出器：	紫外線吸光光度計 波長 0 ~ 30 分 UV 280 nm

【図 5】

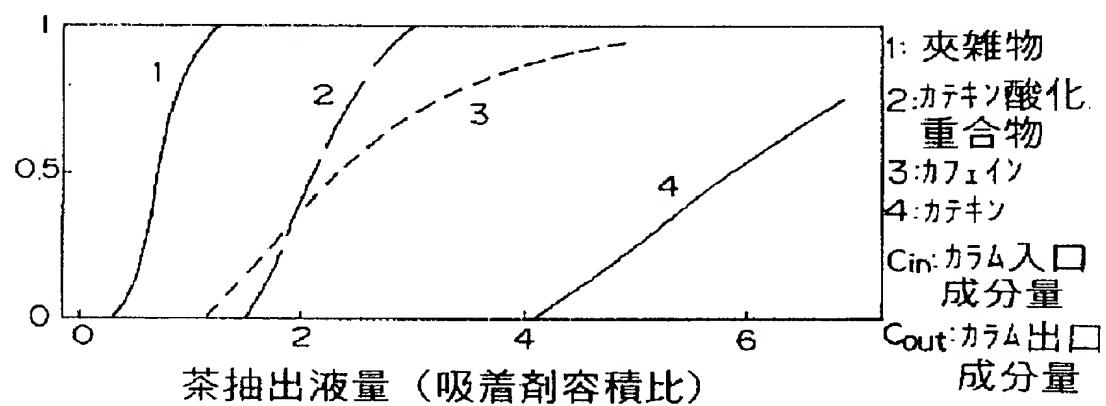
図表2 HPLC（高速液体クロマトグラフィー）の条件

クロマトカラム：	カブセルバック C18 (資生堂) 4.6 mm 径 × 250 mm 長
溶離液A： 溶離液B： グラジェント：	メタノール／水／リン酸 (22/78/0.1) メタノール 0 ~ 15 分 B 液 0 % 15 ~ 35 分 B 液 0 → 20 % 35 ~ 50 分 B 液 20 → 100 %
流量： 試料量：	1 ml/分 5 μl
検出器：	紫外線吸光光度計 波長 0 ~ 22 分 UV 280 nm 22 ~ 50 分 UV 350 nm

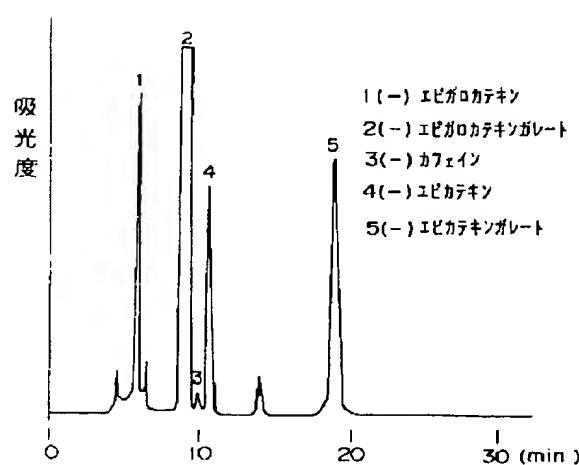
【図 6】



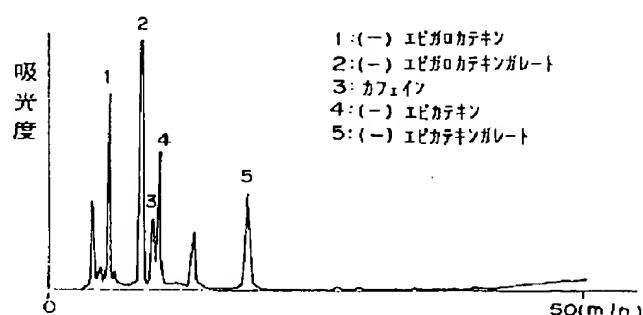
【図 7】



【図 8】



【図 13】



【図9】

図表3 HPLC(高速流体クロマトグラフィー)の条件

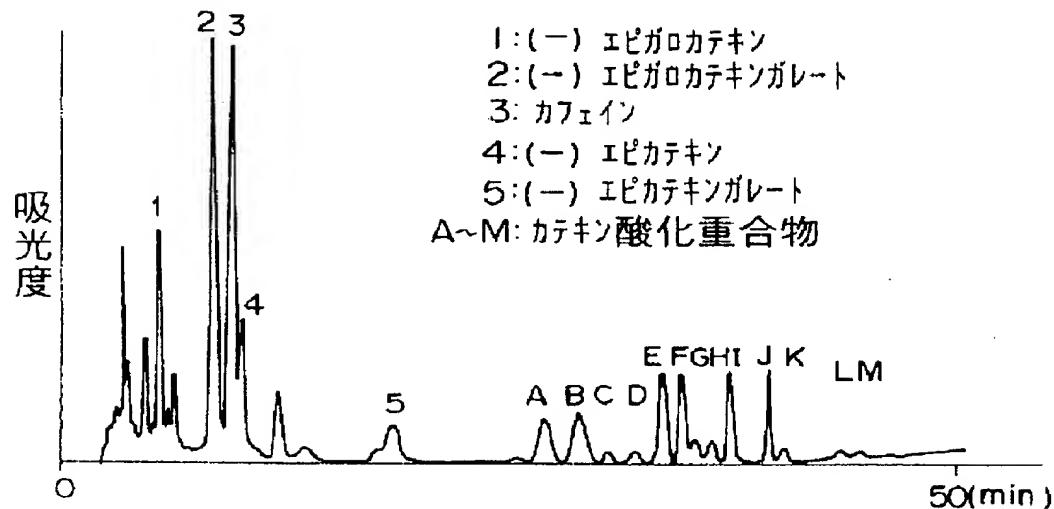
カラム	C A P E C E L L P A K C <sub>18</sub> 4.6 mmφ × 250 mm <sup>†</sup> 4.6 mmφ × 35 mm <sup>‡</sup> , 40°C
溶離液	Methanol / H <sub>2</sub> O / H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (22 / 78 / 0.1)
流速	1 ml / min
検出器	UV 280 nm

【図10】

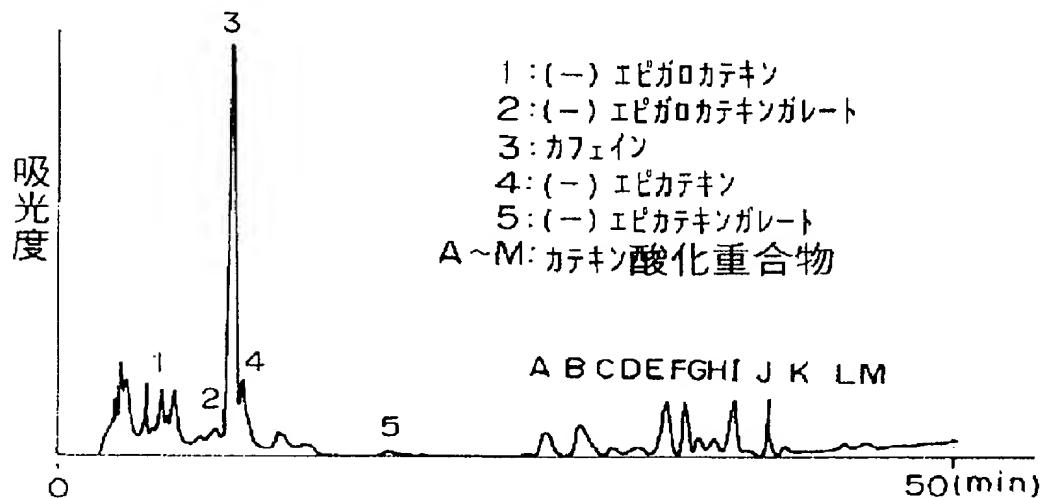
図表4 HPLC(高速流体クロマトグラフィー)の条件

クロマトカラム:	カブセルバック C 18 (資生堂) 4.6 mm径 × 250 mm長
溶離液A:	メタノール / 水 / リン酸 (22 / 78 / 0.1)
溶離液B:	メタノール
グラジェント:	0 ~ 15分 B液 0% 15 ~ 35分 B液 0 → 20% 35 ~ 50分 B液 20 → 100%
流量:	1 ml / 分
試料量:	5 μl
検出器:	紫外線吸光度計 波長 0 ~ 22分 UV 280 nm 22 ~ 50分 UV 350 nm

【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 新屋 洋

神奈川県平塚市夕陽ヶ丘 63 番 30 号 住  
友重機械工業株式会社平塚研究所内

(72) 発明者 良辺 文久

静岡県榛原郡相良町女神 21 番地 株式会  
社伊藤園中央研究所内

(72) 発明者 竹尾 忠一

静岡県榛原郡相良町女神 21 番地 株式会  
社伊藤園中央研究所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06009607 A

(43) Date of publication of application: 18.01.94

(51) Int. Cl

**C07D311/62**

(21) Application number: 05096518

(22) Date of filing: 01.04.93

(30) Priority: 07.04.92 JP 04113161

(71) Applicant: SHOKUHIN SANGYO HIGH SEPARATION SYSTEM RESEARCH INSTITUTE

(72) Inventor: SUEHIRO BUNICHI  
SHIBATA KENJI  
SHINYA HIROSHI  
YOSHINABE FUMIHISA  
TAKEO CHUICHI**(54) PRODUCTION OF TEA CATECHINS****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce tea catechins of high purity in low costs in an industrial scale safely from food-hygienic point of view by removing saccharides, amino acids and other contaminants, caffeine and catechin oxidative polymerization products without use of liquid-liquid extraction process.

**CONSTITUTION:** The production process comprises (A) the extraction of tea from tea leaves, (B) adsorption of the tea catechins to a chromatography column filled with a synthetic gel adsorbent, (C) washing of the column with water to remove water-soluble contaminants including at least caffeine, and (D) the elution of the components remaining in the column with an aqueous solution containing 50 to 100vol. one kind among methanol, ethanol and acetone or a mixture thereof.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

